

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/42336 A1

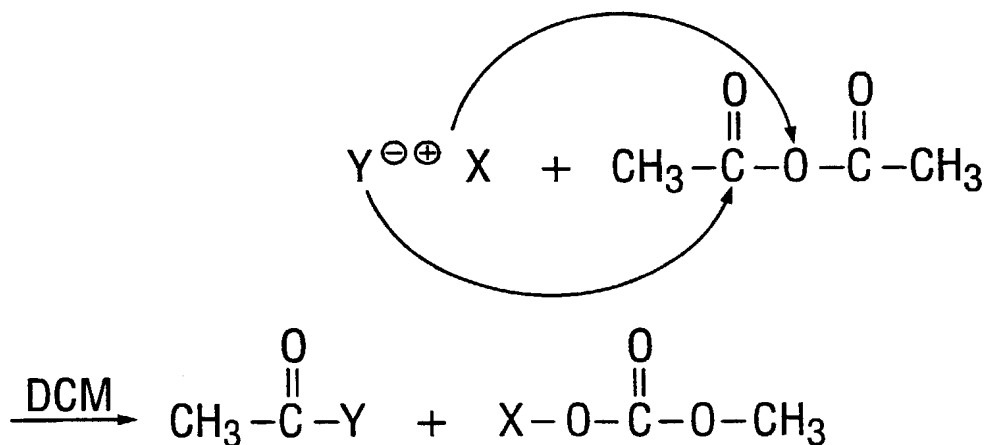
- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/48, 75/23, C08J 5/22
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12427
- (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Dezember 2000 (08.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 59 289.6 9. Dezember 1999 (09.12.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CUI, Wei [CN/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 46, 89134 Blaustein (DE). SOCZKA-GUTH, Thomas [DE/DE]; Rosenweg 6, 89601 Schelklingen (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, 72074 Tübingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, KR, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SULFONATED AROMATIC POLYMERS AND USE OF THE PROCESS PRODUCTS FOR PRODUCING MEMBRANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SULFONIERTEN AROMATISCHEN POLYMEREN UND VERWENDUNG DER VERFAHRENSPRODUKTE ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRANEN

MECHANISM FOR ACTIVATING THE SULFONATING AGENT
Mechanismus zur Aktivierung des Sulfonierungsmittels



(57) Abstract: The invention relates to a method for sulfonating aromatic polymers in a gentle manner. The inventive method comprises the following steps: a) dissolving the aromatic polymer in a substantially water-free acid selected from the group consisting of concentrated sulfuric acid, chlorosulfuric acid or oleum, b) adding an organic solvent that is inert under the reaction conditions, c) adding an anhydride of a carboxylic acid, d) adding a sulfonating agent, and e) carrying out the sulfonation at a temperature below 25 °C and for a period sufficient to obtain the desired degree of sulfonation. The homogeneous process products obtained can be preferably used in the production of membranes, for example for fuel cell applications.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 01/42336 A1

**Veröffentlicht:**

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein neues schonendes Sulfonierungsverfahren für aromatische Polymere. Das Verfahren umfasst die Massnahmen: a) Auflösen des aromatischen Polymeren in einer im wesentlichen wasserfreien Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus konzentrierter Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Oleum; b) Zugabe eines unter Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittels; c) Zugabe eines Anhydrids einer Carbonsäure; d) Zugabe eines Sulfonierungsmittels; und e) Durchführung der Sulfonierung bei einer Temperatur unterhalb von 25 °C und für eine Zeit die ausreicht, um den gewünschten Sulfonierungsgrad zu erzielen. Die erhaltenen homogenen Verfahrensprodukte lassen sich vorzugsweise zur Herstellung von Membranen, beispielsweise für Brennstoffzellenanwendungen, einsetzen.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von sulfonierten aromatischen Polymeren und
Verwendung der Verfahrensprodukte zur Herstellung von Membranen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sulfonierten aromatischen Polymeren, insbesondere von sulfonierten aromatischen Polyetherketonen und -sulfonen sowie die Verwendung der Verfahrensprodukte zur Membranherstellung.

10

Aromatische sulfonierte Polymere kommen in vielen Anwendungen zum Einsatz, beispielsweise in Form von Membranen, welche in Brennstoffzellen, Hochleistungskondensatoren und Dialysegeräten verwendet werden.

15

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energieumwandler, die sich besonders durch ihren hohen Wirkungsgrad auszeichnen. Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen zeichnen sich unter den verschiedenen Arten von Brennstoffzellen durch ihre hohe Leistungsdichte und ihr geringes Leistungsgewicht aus.

20

Für die Weiterentwicklung der Brennstoffzellentechnologie, insbesondere für deren Anwendung in größerem Maßstab, ist es notwendig, die Herstellkosten der zum Einsatz kommenden Materialien zu reduzieren, ohne daß dabei eine Einbuße an Leistungsfähigkeit gegenüber den herkömmlich verwendeten Materialien in Kauf genommen werden muß.

25

Polyethersulfone (nachstehend auch "PES" genannt) sind als handelsübliche Produkte erhältlich und zeichnen sich durch hohe thermische, chemische und mechanische Beständigkeit aus. Ein typisches Beispiel für Polyethersulfone ist in der nachfolgenden Abbildung gegeben.

30

Die Sulfonierung von PES ist von großem Interesse für die Herstellung von Polymeren, die in Trennungsprozesse mit Membranverfahren eingesetzt werden können.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Sulfonierungsverfahren von PES bekannt, beispielsweise aus den EP-A-0,008,894; EP-A-0,112,724; US-A-4,508,852; US-A-3,709,841 und DE-A-3,814,760.

5 Allerdings weisen diese bisher bekannten Sulfonierungsverfahren eine Reihe von Nachteilen auf. So besteht beim Einsatz von starken Sulfonierungsmitteln, wie Oleum oder Chlorsulfonsäure bei Temperaturen oberhalb von 25°C die Gefahr des Abbaus von Polymerketten. Zur Vermeidung des Polymerabbaus müßte man folglich die Reaktionstemperatur niedrig halten. Dieses wiederum führt üblicherweise zu einem
10 niedrigen Sulfonierungsgrad sowie zu einer langen Reaktionszeit. Weiterhin hat sich herausgestellt, daß bei den vorbekannten Verfahren die Sulfonierung in organischen Lösungsmitteln heterogen abläuft. Dieses führt in der Regel zu einer inhomogenen Struktur des sulfonierten Produktes.

15 Weitere Sulfonierungsverfahren für PES werden in der US-A-4,508,852 beschrieben. In einem der Verfahren werden Dichlorsulfonsäure sowohl als Lösungsmittel als auch als Sulfonierungsmittel verwendet. Die Temperatur bei der Reaktion wird von Raumtemperatur für 2h, danach auf 82°C für 30 min eingestellt. In dem zweiten Verfahren werden 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Lösungsmittel und Chlorsulfonsäure
20 als Sulfonierungsmittel verwendet. Die Sulfonierung wird bei 150°C unter Überdruck von Stickstoff durchgeführt. Im dritten Verfahren wird PES in 1,2-Dichlorethan suspendiert. Die Suspension wird nach der Zugabe von Chlorsulfonsäure klar. Jedoch fällt das sulfonierte PES im Verlaufe der Reaktion aus. Daher läuft die Sulfonierung mit dem Verfahren heterogen ab.

25 Diese drei bekannten Verfahren weisen ebenfalls eine Reihe von Nachteilen auf. So lassen sich Nebenreaktionen und somit Nebenprodukte (chlorsulfonierte Produkte) bei der Verwendung von Chlorsulfonsäure nicht vermeiden. Des weiteren ist der Prozeß nur schwierig zu beherrschen, da aufgrund der hohen Reaktionstemperatur
30 nur eine relativ kurze Reaktionszeit möglich ist. Ferner weist das sulfonierte PES niedrige Viskosität auf, welche auf den Abbau der Polymerketten zurückgeführt werden könnte.

Nach den Angaben in der EP-A-0,008,894 und in der Literatur (vergl. LÜ Hui-Juan; SHEN Lian-Chun; WANG Cai-Xia; JIANG Da-Zhen; CEMICAL JOURNAL of CHINESE UNIVERSITIES; No.5 Vol.19; 05.1998; P833-835) findet in konzentrierten Schwefelsäure keine Sulfonierung von PES statt. In Chlorsulfonsäure dauert die Sulfonierung von PES über 20 h bei Raumtemperatur. Das so hergestellte Produkt ist wasserlöslich. Ebenfalls kann die Sulfonierung von PES in konzentrierter Schwefelsäure durch Verwendung von Oleum als Sulfonierungsmittel "über Nacht" durchgeführt werden und das sulfonierte PES ist wasserlöslich. Dies dürfte auf den zu hohen Sulfonierungsgrad und/oder den Polymerabbau zurückzuführen sein. Eine kontrollierbare Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure oder Oleum ist nach diesem Stand der Technik unmöglich.

Die gleiche Aussage ist der EP-A-0,112,724 zu entnehmen. In diesem Stand der Technik werden neue Sulfonierungsverfahren beschrieben.

Nach dem beschriebenen Verfahren wird das PES in Dichlormethan suspendiert und bei einer Temperatur von 0 bis 5°C mit Sulfonierungsmitteln, z.B. mit SO₃ oder mit Chlorsulfonsäure über einen Zeitraum von 4 Stunden behandelt.

In der US-A-4,413,106 wird die gleiche Sulfonierung von PES unter Verwendung von Oleum durchgeführt. Jedoch wird die Sulfonierung heterogen durchgeführt, was eine strukturelle Inhomogenität des sulfonierten PES verursachen dürfte.

In der DE-A-38 14 760 wird die Sulfonierung von PES in reiner Schwefelsäure unter Verwendung von 65%-igem Oleum dargestellt. Das innerhalb einer kurzen Zeit (3 Stunden) und bei einer niedrigen Temperatur sulfonierte PES zeigt einen niedrigen Sulfonierungsgrad (22%) und eine reduzierte Viskosität. Bei 25°C und Durchführung der Reaktion innerhalb von 22 Stunden beträgt der Sulfonierungsgrad des PES 39%. Wenn die Temperatur bei 40°C liegt, wird das PES abgebaut. Mit dem vorbekannten Verfahren ist unterhalb von Temperatur von 5°C jedoch mit keinem befriedigenden Ergebnis mehr zu rechnen.

Aus einem Artikel von Lü Hui-Juan et al. in Chemical Journal of Chinese Universities; No.5 Vol.19; 05.1998; P833-835 wird die Kinetik von Sulfonierungsreaktionen beschrieben. Daraus ergibt sich, daß die Sulfonierungsgeschwindigkeit in konzentrierter Schwefelsäure unter Verwendung der Chlorsulfonsäure innerhalb der ersten 10 Stunden sehr niedrig ist. Dagegen ist die Sulfonierungsgeschwindigkeit in Dichlormethan schon zu Beginn der Reaktion sehr hoch.

Es besteht weiterhin ein Bedarf nach ökonomisch durchführbaren Sulfonierungsverfahren von aromatischen Polymeren. Insbesondere stellt sich die Frage, ob die Sulfonierung innerhalb einer kurzen Zeit und bei einer niedrigen Temperatur durchgeführt werden kann, ohne die Polymerketten abzubauen. Weiterhin sollte die Sulfonierung kontrollierbar sein und der Sulfonierungsgrad sollte variabel sein.

In den WO-A-96/29,359 und WO-A-96/29,360 werden Polymerelektrolyte aus sulfonierten aromatischen Polyetherketonen und die Herstellung von Membranen aus diesen Materialien beschrieben.

In der EP-A-0 152 161 werden überwiegend aus der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- (Ar = zweiwertiger aromatischer Rest) bestehende Polyetherketone (nachfolgend "PEK" genannt) und daraus hergestellte geformte Gebilde beschrieben.

Sulfonierte, streng alternierende Polyetherketone mit der Wiederholungseinheit -O-Ar-CO-Ar- werden in J. Polym. Sci.: Vol. 23, 2205-2222, 1985 beschrieben. Der Aufbau der Polyetherketone geschieht hier durch elektrophilen, und nicht wie in EP-A-0 152 161 beschrieben, durch nucleophilen Angriff. Die Polymeren wurden durch Sulfurtrioxid unter Verwendung von Triethylphosphat in Dichlorethan sulfoniert. Eine weitere, in dieser Literaturstelle verwendete Sulfonierungsmethode ist die Chlorsulfonierung mit Chlorsulfonsäure. Allerdings wird bei dieser Methode, abhängig vom Grad der Sulfonierung, auch ein Abbau des Molekulargewichtes beobachtet. Es schließt sich die Amidierung des Säurechlorides an.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung somit die Aufgabe zugrunde, ein einfaches und preiswertes Sulfonierungsverfahren für aromatische Polymere zur Verfügung zu stellen, bei dem möglichst kein Abbau des Polymeren während der Sulfonierung erfolgt, das in homogener Phase durchführbar ist und das zu möglichst homogenen Produkten führt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von sulfonierten aromatischen Polymeren umfassend die Maßnahmen:

- a) Auflösen des aromatischen Polymeren in einer im wesentlichen wasserfreien Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus konzentrierter Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Oleum,
- b) Zugabe eines unter Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittels
- c) Zugabe eines Anhydrids einer Carbonsäure
- d) Zugabe eines Sulfonierungsmittels, und
- e) Durchführung der Sulfonierung bei einer Temperatur unterhalb von 25 °C und für eine Zeit die ausreicht, um den gewünschten Sulfonierungsgrad zu erzielen.

Die Reihenfolge der Verfahrensschritte b) bis d) kann beliebig sein; diese Schritte können auch gleichzeitig vorgenommen werden.

Bei dem in Schritt a) eingesetzten aromatischen Polymeren kann es sich um jedes Polymere handeln, das im Polymerrückgrad (Polymerhauptkette) sulfonierbare aromatische Gruppen aufweist und daß sich in den in Schritt a) eingesetzten Lösungsmitteln lösen läßt. Beispiele dafür sind aromatische Polyamide, aromatische Polyimide, aromatische Polyetherketone (im weitesten Sinne; d.h. Polymere mit Ether- und Ketonbrücken im Polymerrückgrad), aromatische Polycarbonate, aromatische Polysulfone, -sulfoxide oder -sulfide, aromatische Polyethersulfone, aromatische Polyester. Besonders bevorzugt sind aromatische Polyetherketone, Polyetheretherketon, Polyetherethersulfon und insbesondere Polyethersulfone.

Die in Schritt a) eingesetzte im wesentlichen wasserfreie Säure weist üblicherweise einen Wassergehalt von weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, insbesondere weniger als 1,5 Gew.-%, auf. Die Säuren können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

5

Die Konzentration des gelösten aromatischen Polymeren in der im wesentlichen wasserfreien Säure beträgt üblicherweise 0,01 bis 30 Gew. %, vorzugsweise 0,1 bis 25 Gew. %, insbesondere 1 bis 20 Gew. %, bezogen auf die Lösung.

10

Das in Schritt b) eingesetzte inerte organische Lösungsmittel kann ein Kohlenwasserstoff sein, der vorzugsweise halogeniert ist, besonders bevorzugt ein aliphatischer chlorierter und/oder fluorierter Kohlenwasserstoff. Dieser ist unter den Reaktionsbedingungen üblicherweise flüssig. Die Menge wird so gewählt, daß eine homogene Lösung entsteht.

15

Beispiele für Kohlenwasserstoffe sind bei 25 °C flüssige gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere verzweigte und unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan oder Decan oder ethylenisch ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Hexen, Octen oder Decen.

20

Beispiele für halogenierte Kohlenwasserstoffe sind bei 25 °C flüssige chlorierte und/oder fluorierte gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Mono-, Di-, Tri- oder Tetrachlormethan, Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexachlorethan oder die unterschiedlichen Chlor-/Fluormethane bzw. -ethane. Besonders bevorzugt wird Dichlormethan.

25

Das in Schritt c) eingesetzte Anhydrid einer Carbonsäure kann beliebiger Natur sein. Neben linearen Anhydriden sind cyclische Verbindungen einsetzbar.

30

Beispiele dafür sind Anhydride von aliphatischen Monocarbonsäuren, wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- und Capronsäure, Anhydride von aliphatischen oder ethylenisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, wie Malonsäure,

Bernsteinsäure oder Milchsäure, Anhydride von cycloaliphatischen Carbonsäuren, wie Cyclohexancarbonsäure, Anhydride von aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Benzoesäure, Phthal-, Iso- oder Terephthalsäure. Daneben können auch Anhydride aus unterschiedlichen Carbonsäuren zum Einsatz kommen. Des weiteren können auch Trifluoressigsäureanhydrid (CF_3CO)₂O oder Trichloressigsäureanhydrid (CCl_3CO)₂O eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird Essigsäureanhydrid und Trifluoressigsäureanhydrid.

Bei dem in Schritt d) eingesetzten Sulfonierungsmittel kann es sich um ein beliebiges Sulfonierungsmittel handeln, solange dieses unter den Reaktionsbedingungen zu einer Sulfonierung des aromatischen Polymerrückgrades in der Lage ist. Beispiele dafür sind Oleum, konzentrierte Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure.

Bevorzugt werden Chlorsulfonsäure oder Oleum, insbesondere 20 %iges Oleum.

Die Sulfonierungsreaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen unterhalb 10°C, insbesondere bei Temperaturen unterhalb 5°C, besonders bevorzugt zwischen 0°C und 5°C durchgeführt. Die Untergrenze kann auch unterhalb 0°C liegen sofern die Mischung noch flüssig ist und gerührt werden kann.

Die Sulfonierungsreaktion wird üblicherweise im Zeitintervall von weniger als 15 Stunden durchgeführt. Bevorzugt beträgt die Sulfonierungsdauer weniger als 10 Stunden und ganz besonders bevorzugt weniger als 6 Stunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch eine niedrige Reaktionstemperatur sowie durch eine kurze Reaktionszeit gekennzeichnet. Die mittels dieses Verfahrens hergestellten sulfonierten aromatischen Polymeren, insbesondere die Polyethersulfone, zeichnen sich durch variabel einstellbare und besonders hohe Sulfonierungsgrade aus, ohne daß die Polymerketten nennenswert abgebaut worden sind.

Die Verfahrensprodukte eignen sich aufgrund der Homogenität der Sulfonierung insbesondere zur Herstellung von Membranen für Anwendungen, bei denen es auf

eine hohe Gleichmäßigkeit der Eigenschaften ankommt. Beispiele dafür sind elektrochemische Anwendungen, wie die Elektrodialyse oder der Einsatz in Brennstoffzellen, oder der Einsatz als Dielektrika, beispielsweise in Kondensatoren mit hohen Kapazitäten.

Diese Erfindung betrifft ferner die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen sulfonierten aromatischen Polymeren, insbesondere der sulfonierten aromatischen Polyethersulfone, zur Herstellung von homogenen Membranen und Blendmembranen.

In den Figuren 1 und 2 wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Sulfonierung am Beispiel von PES schematisch dargestellt.

Ohne an mechanistische Darstellungen gebunden zu sein wird angenommen, daß das Sulfonierungsmittel durch das Anhydrid aktiviert wird.

Das aktivierte Sulfonierungsmittel reagiert sodann mit dem aromatischen Polymeren durch elektrophile Substitution nach folgendem Schema (siehe Figur 2).

Gemäß dem in Figur 2 dargestellten Verfahrensablauf wird in erster Linie durch Zutropfen von Sulfonierungsmittel, wie Chlorsulfonsäure oder Oleum in 95~97%iger Schwefelsäure, eine wasserfreie Säure hergestellt. Dann löst sich PES bei 0°C in der wasserfreien Säure. Anschließend wird inertes organisches Lösungsmittel, wie Dichlormethan ("DCM") zugemischt. Danach wird die Zugabe des Sulfonierungsmittels, wie Chlorsulfonsäure und/oder Oleum vorgenommen. Zum Schluß wird Essigsäureanhydrid als Aktivierungsmittel zugegeben. Die Sulfonierung kann bei einer Temperatur von 0 bis 10 °C ablaufen und kann durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser beendet werden.

Bei einer anderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird wiederum in erster Linie durch Zutropfen von Sulfonierungsmittel, wie Chlorsulfonsäure oder Oleum in 95~97%iger Schwefelsäure, eine wasserfreie Säure hergestellt. Dann wird PES bei 0°C in der wasserfreien Säure gelöst. Anschließend wird die Zugabe des

Sulfonierungsmittels Chlorsulfonsäure oder Oleum ausgeführt. Danach wird Aktivierungsmittel Essigsäureanhydrid in Dichlormethan zugegeben. Die Sulfonierung kann bei der Temperatur von 0 bis 10 °C ablaufen und kann durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser beendet werden.

Bei der Herstellung der wasserfreien Säure ist die eingesetzte Menge von Chlorsulfonsäure oder Oleum auf den Wassergehalt in der Schwefelsäure bezogen. Die eingesetzte Menge des Sulfonierungsmittels sowie des Aktivierungsmittels ("Quasi-Katalysator") ist auf den Zielsulfonierungsgrad bezogen. Dementsprechend sollte die Reaktionszeit auf einen Zeitraum von bis zu 6 Stunden beschränkt werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sulfonierten aromatischen Polyethersulfone wurden mit Hilfe von FTIR, NMR, Titration, GPC und Elementaranalyse sowie DSC untersucht. Daraus wurde überraschenderweise gefunden, daß mit den Verfahren eine steuerbare Sulfonierung von PES bei niedrigerer Temperatur und innerhalb einer kurzen Reaktionszeit möglich ist.

Des weiteren wurden Membranen aus sulfoniertem PES oder Blendmembranen aus sulfoniertem PES und unmodifiziertes PES; sulfoniertem PES und aminiertes PES sowie sulfoniertem PES und Polybenzimidazol PBI hergestellt.

Zur Herstellung der Membran wurde N,N-Dimethylacetamid (DMAC) oder N-Methyl-Pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel verwendet, und eine Polymerlösung wurde durch die Lösung von sulfoniertem PES sowie von anderen Blendkomponenten in Lösungsmittel hergestellt. Ein Film wurde aus der Polymerlösung auf eine Trägerschicht ausgerakelt und das Lösungsmittel wurde zur Herstellung der Membran verdampft. Die folgenden Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1

100ml 95 bis 97%iger Schwefelsäure wurden vorgelegt und mit 35 ml von Chlorsulfonsäure bei 0 ° C versetzt. Dann wurden darin 20g von PES (Type E6020; BASF AG) bei 0 ° C aufgelöst. Danach wurden 50 ml von Dichlormethan zugemischt. Die Lösung wurde unter Rühren auf 0 ° C gekühlt. Innerhalb von 30 Minuten wurden

4ml von Chlorsulfonsäure in die Polymerlösung tropfenweise zugegeben. Dann wurden 8ml von Essigsäureanhydrid zugegeben. Danach lief die Sulfonierung 3,3 Stunden bei 5 bis 10 ° C ab.

- 5 In Tabelle 1 sind die Daten von unmodifiziertem PES und sulfoniertem PES aus GPC-Untersuchung aufgeführt.

Tab. 1 Daten der GPC-Untersuchung

	Sulfoniertes PES	Unmodifiziertes PES
Mn	1,512E+4 g/mol	4,554E+3 g/mol
Mw	4,033E+4 g/mol	4,152E+4 g/mol
Mz	6,992E+4 g/mol	7,286E+4 g/mol
Mv	3,675E+4 g/mol	3,744E+4 g/mol
D*	2,668E+0	9,117E+0

10 Meßbedingung: DMSO; 4,3g/l; PS-Säure; 60°C; 1,0ml/min; D*=Breiteindex

Aus Tabelle 1 ist abzusehen, daß der Mittelwert der Molmasse von sulfoniertem PES höher als der des unmodifizierten PES ist, was auf die Sulfongruppen in Basispolymer zurückgeführt werden kann. Mw, Mz und Mv von sulfoniertem PES und unmodifiziertem PES sind vergleichbar.

15

In Tabelle 2 sind die berechneten und gemessenen Werte der Elementaranalyse von sulfoniertem PES aufgeführt.

Tab. 2 Ergebnisse von Elementaranalyse und Titration

Element	Berechnet1*(%)	Berechnet2**(%)	Gefunden***
C%	55,8	54,5	52,5
H%	2,8	2,8	2,5
O%	24,8	25,6	27,7
S%	16,5	17,1	16,5
Cl%			<0,04

*Die Werte werden aus dem Schwefel-Gehalt, das mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt wird, berechnet.

**Die Werte werden aus dem Schwefel-Gehalt, das mit Hilfe der Titration bestimmt wird, berechnet.

***Die Werte werden mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelt.

Aus den Ergebnissen von GPC und Elementaranalyse ergibt sich, daß kein Abbau der Polymerketten während der Sulfonierung mit vorstehenden Verfahren stattfindet.

In Figur 3 ist das FTIR-Spektrum von sulfoniertem PES aufgeführt.

Wie in der Literatur [Lü Hui-Juan et al. in Chemical Journal of Chinese Universities, No.5 Vol.19, 05/1998, P833-835; In-Cheol Kim et al. in Membrane Journal; Vol.8. No.4, 12/1998, P210-219; R.Nolte et al. in Journal of Membrane Science (1993) 211-220] beschrieben wird, werden die neuen Absorptionsbanden bei 1028 cm^{-1} , 737 cm^{-1} und 1465 cm^{-1} aufgrund der SO_3H -Gruppen an den aromatischen Ringen zu Ortho-Ether-Brücken hervorgerufen.

In Figur 4 ist das ^1H -NMR-Spektrum von sulfoniertem PES gezeigt.

Wie in der oben zitierten Literatur beschrieben wird, tritt die chemische Verschiebung wegen der Sulfonierung von PES bei 8,31 ppm auf.

Durch potentiometrische Titration wurde der Sulfonierungsgrad oder die Ionenaustauscherkapazität ("IEC") in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bestimmt.

Aus Figur 5 ergibt sich, daß der Sulfonierungsgrad des sulfonierten PES abhängig von der Reaktionszeit ist und innerhalb 5 Stunden ein Sulfonierungsgrad von 41,2 % (IEC=1,55 meq/g) erreicht wird.

Im Vergleich zu dem aus der DE-A-38 14 760 bekannten Verfahren (siehe Beispiele 1-3) wird die Reaktionszeit erheblich abgekürzt, die Reaktionstemperatur ist niedriger und dementsprechend wird der Sulfonierungsgrad des sulfonierten PES erhöht.

Beispiel 2

100ml 95 - 97%iger Schwefelsäure wurden bei Raumtemperatur vorgelegt und mit 110 ml von 20%igem Oleum versetzt. Dann wurde die Temperatur der Lösung auf 0°C gesenkt. Danach lösten sich 40g von PES (Type E7020; BASF AG) bei 0 °C darin. Dann wurden 100ml von Dichlormethan zugemischt. 20ml von 20%igem Oleum wurden in die Polymerlösung innerhalb 30min tropfenweise zugegeben. Zum Schluß gab man 8ml von Essigsäureanhydrid zu. Des weiteren lief die Sulfonierung 2 Stunden bei 0 bis 10 °C ab. Insgesamt lief der Prozeß etwa 5 Stunden von der Lösung des PES bis zum Ende der Sulfonierung.

Aus Figur 6 ergibt sich, daß die Sulfonierung erst nach der Zugabe von Essigsäureanhydrid beschleunigt wurde.

Analoge Charakterisierungsergebnisse aus FTIR und NMR wurden wie in Beispiel 1 erhalten. Der durch Titration bestimmte Sulfonierungsgrad des Produktes lag bei 34,3% (IEC=1,32). Im Vergleich zu dem aus der DE-A-38 14 760 vorbekannten Verfahren (siehe Beispiele 3) wurde der vergleichbare Sulfonierungsgrad unter ähnlicher Reaktionszeit und niedrigerer Reaktionstemperatur (25 °C gemäß DE-A) erreicht. Unter der ähnlichen Reaktionszeit und Temperatur ist der Sulfonierungsgrad erheblich höher als der gemäß DE-A-38 14 760 (vergl. Beispiele 1 und 2).

Beispiel 3

200ml 95 - 97%iger Schwefelsäure wurden bei 10°C vorgelegt und mit 220 ml von 20%igem Oleum versetzt. Danach lösten sich 80g von PES (Type E7020; BASF AG) bei 10 °C darin. 16 ml von Chlorsulfonsäure wurden in die Polymerlösung innerhalb 30min tropfenweise zugegeben. Zum Schluß gab man 18ml von Essigsäureanhydrid in 100ml Dichlormethan zu. Des weiteren lief die Sulfonierung 4 Stunden bei 10 °C ab.

Aus dem Titrationsergebnis ergab sich, daß das Produkt den Sulfonierungsgrad von 96% aufwies (IEC=3,1meq/g). Das Produkt war wasserlöslich.

Beispiel 4

200ml 95 - 97%iger Schwefelsäure wurden bei 10°C vorgelegt und mit 129 ml von 20%igem Oleum versetzt. Danach lösten sich 70g von PES (Type E7020; BASF AG) bei 10 °C darin. 14 ml von Chlorsulfonsäure wurden in die Polymerlösung innerhalb 30min tropfenweise zugegeben. Zum Schluß gab man 15ml von Essigsäureanhydrid in 100 ml Dichlormethan zu. Des weiteren lief die Sulfonierung 2 Stunden bei 10 °C ab.

Aus dem Titrationsergebnis ergab sich, daß das Produkt den Sulfonierungsgrad von 13% aufwies (IEC=0,54 meq/g).

Beispiel 5 (Membranherstellung)

Die hergestellten Membranen sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengestellt.

Tab. 3 Membranherstellung

Lösungsmittel	NMP
Polymerkomponenten	Sulfoniertes PES oder Sulfoniertes PES/PES
Polymerkonzentration	20~25%
Temperatur zum Abdampfen	90~120 °C
Verweilzeit im Ofen	20h
Nachbehandlung der Membranen	1N H ₂ SO ₄ , bei 40 °C VE-Wasser bei 40 °C

5 Tab. 4 Daten der Hergestellten Membranen

Membran-Nr.	Materialien	IEC (meq/g)	Que (Gew. %)*	Lf (mS/cm)*	Emodul (N/mm ²)*	Bruchdehnung (%)*
TE-46	Sulfoniertes PES	1,35	34	106,4	138,3	150,5
TE-47	Sulfoniertes PES Und 10%PES	1,3	44,6	154,4	183,9	111,9

Die Messung wurde in VE-Wasser bei 80 °C durchgeführt.

Es bedeuten: Que: Quellung der Membran. Lf: Leitfähigkeit der Membran.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von sulfonierten aromatischen Polymeren umfassend die Maßnahmen:

- 5 a) Auflösen des aromatischen Polymeren in einer im wesentlichen wasserfreien Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus konzentrierter Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Oleum,
- b) Zugabe eines unter Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittels
- 10 c) Zugabe eines Anhydrids einer Carbonsäure
- d) Zugabe eines Sulfonierungsmittels, und
- e) Durchführung der Sulfonierung bei einer Temperatur unterhalb von 25 °C und für eine Zeit die ausreicht, um den gewünschten Sulfonierungsgrad zu erzielen.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das unter Reaktionsbedingungen inerte organische Lösungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus bei 25 °C flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere verzweigte und unverzweigte Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen und bei 25 °C flüssigen chlorierten und/oder fluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Dichlormethan ist.

20

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Anhydrid einer Carbonsäure ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Anhydride von aliphatischen Monocarbonsäuren, Anhydride von aliphatischen oder ethylenisch ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren, Anhydriden von cycloaliphatischen Carbonsäuren, und Anhydriden von aromatischen Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere Essigsäureanhydrid und Trifluoressigsäureanhydrid ist.

25

30 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfonierungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Oleum und Chlorsulfonsäure.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur während der gesamten Reaktionszeit, insbesondere jedoch bei der Sulfonierung, unterhalb von 10 °C, insbesondere unterhalb von 5°C, eingestellt wird.

5 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsdauer weniger als 6 Stunden beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Polymere in wasserfreier Säure gelöst wird und diese Polymerlösung eine
10 Konzentration im Bereich von 0,01 bis 30 Gew.%, bezogen auf die Lösung, beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Dichlormethan als Lösungsmittel und Essigsäureanhydrid oder Trifluoressigsäureanhydrid als Anhydrid verwendet werden.

15 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Ende der Sulfonierung das sulfonierte aromatische Polymer in Eiswasser mit einer Temperatur unterhalb von 5°C eingerührt wird.

20 10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfonierungsmittel 20%iges Oleum und/oder Chlorsulfonsäure mit einer Reinheit oberhalb von 97 % verwendet werden.

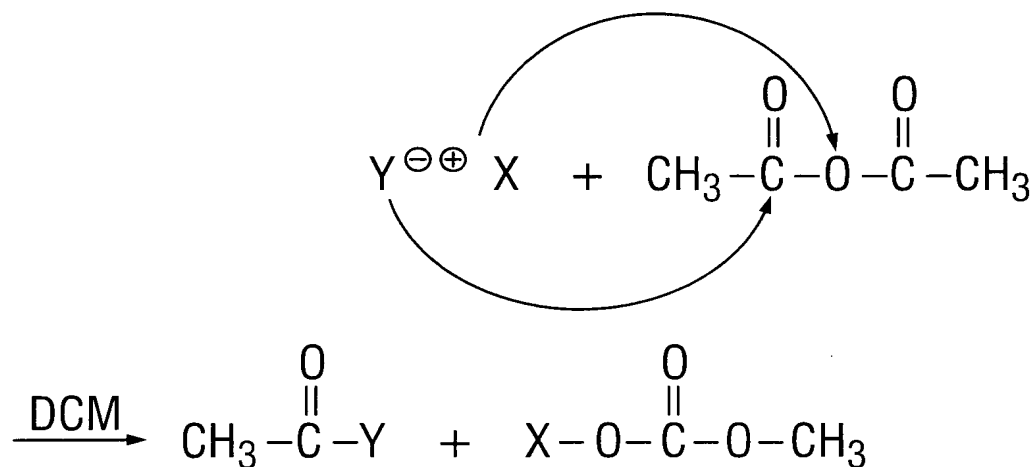
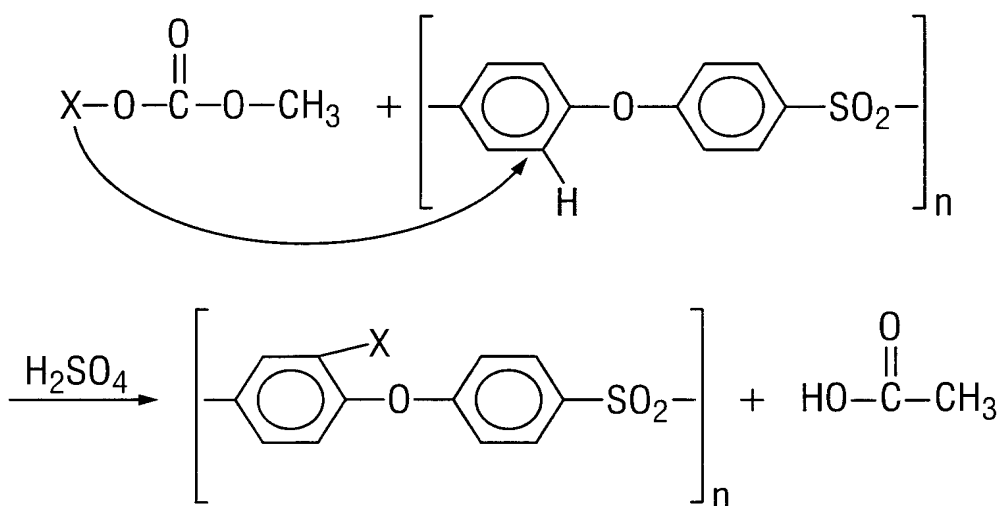
25 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatisches Polymer Polyethersulfone, wie PES und PEES, und Polyketone, wie PEK, PEEK, PEEK, PEKEK und PEKK, PEEKK eingesetzt werden

30 12. Verwendung der nach Anspruch 1 erhältlichen sulfonierten aromatischen Polymeren zur Herstellung von homogenen Membranen oder von Blendmembranen aus mehreren Komponenten, z.B. wie sulfoniertem Polyethersulfon und unmodifiziertem Polyethersulfon; sulfoniertem Polyethersulfon und aminiertem Polyethersulfon; sulfoniertem Polyethersulfon und Polybenzimidazol.

13. Verwendung der Membranen oder Blendmembranen nach Anspruch 12 zum Einsatz in Elektromembranverfahren, wie Elektrodialyse oder Brennstoffzellen.

14. Verwendung der nach Ansprüchen 1 bis 11 hergestellten Materialien als eine Schicht bei einer Membran aus der Multischicht.

1 / 3

Fig. 1 Mechanismus zur Aktivierung des Sulfonierungsmittels**Fig. 2** Sulfonierung von PES unter Verwendung eines Sulfonierungsmittels

2 / 3

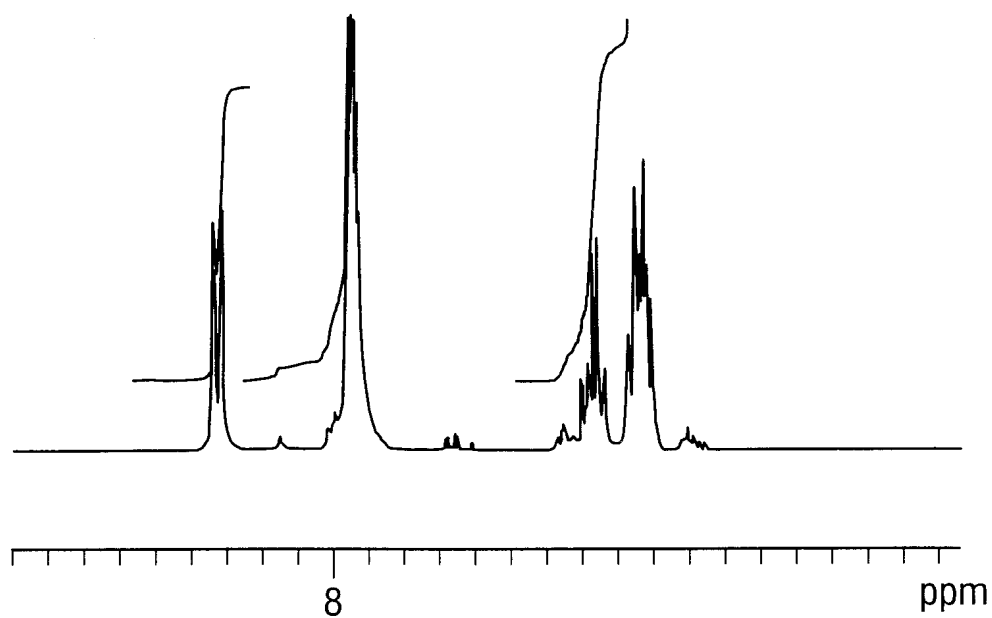
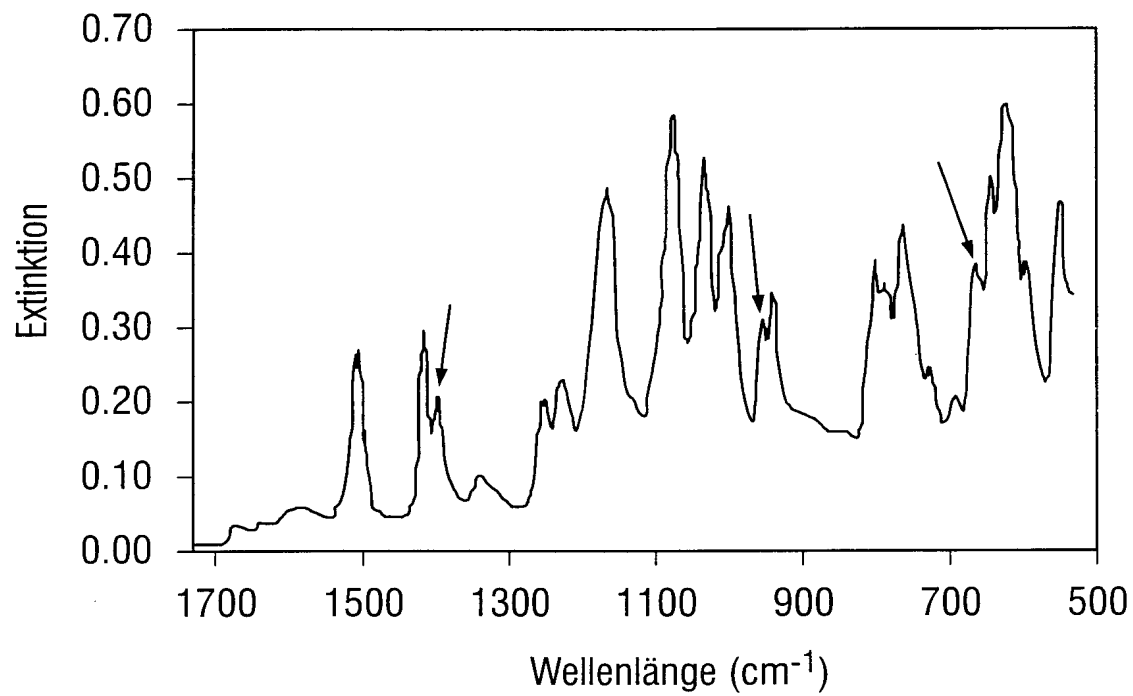
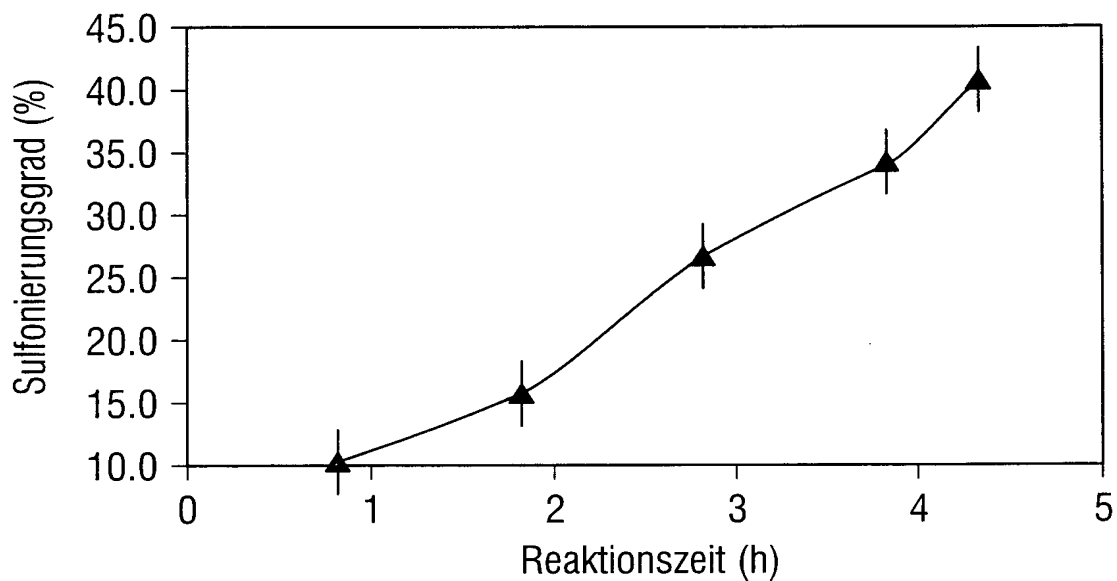
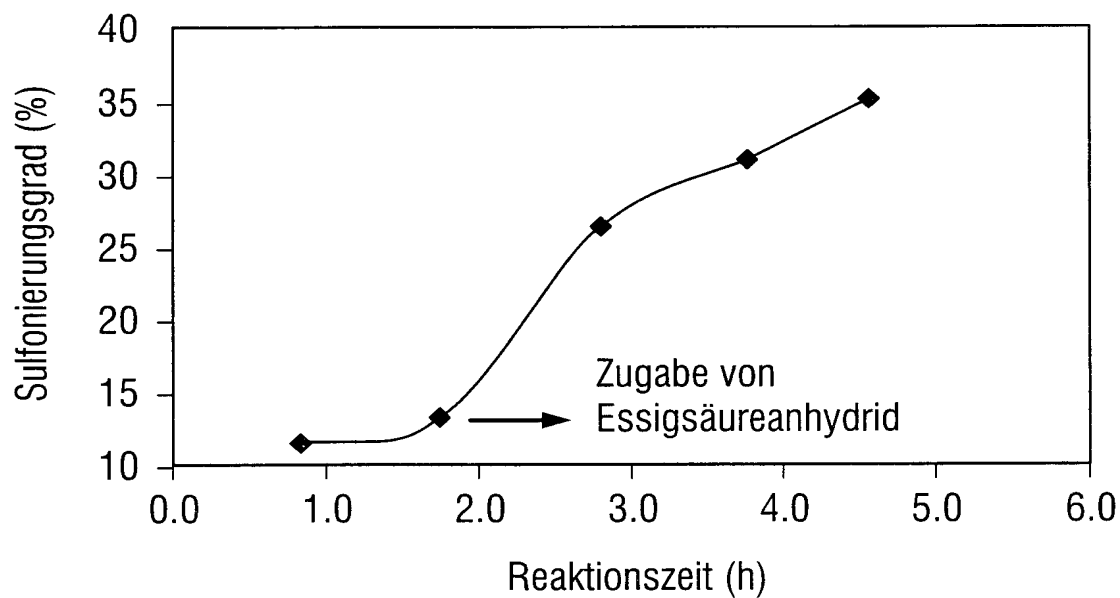
Fig. 3***Fig. 4***

Fig. 5 Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit von der Reaktionszeit**Fig. 6** Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/48 C08G75/23 C08J5/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 341 473 A (AKZO N.V.) 15 November 1989 (1989-11-15) cited in the application claims 1-25 ---	1-14
Y	FR 2 040 950 A (SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC) 22 January 1971 (1971-01-22) cited in the application page 2, line 32 -page 3, line 7; claims 1-7 ---	1-14
Y	WO 97 05191 A (HOECHST AG) 13 February 1997 (1997-02-13) page 4 page 5, paragraph 4; claims 9-17 --- -/--	1-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March 2001

Date of mailing of the international search report

27/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12427

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 715 323 A (J. V. CRIVELLO) 6 February 1973 (1973-02-06) column 3, line 16 - line 23; claims 1-9 ---	1
A	EP 0 768 330 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 16 April 1997 (1997-04-16) claims 1-10 ---	1
A	DE 198 13 613 A (DR. J. KERRES) 30 September 1999 (1999-09-30) claims 1-18 ---	1
A	DE 195 26 855 A (BASF AG) 23 January 1997 (1997-01-23) claims 1-10 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12427

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 341473 A	15-11-1989	DE 3814759 A DE 3814760 A AT 185363 T AU 612482 B AU 3384689 A DE 58909860 D JP 2016126 A JP 2809685 B US 5013765 A	09-11-1989 09-11-1989 15-10-1999 11-07-1991 02-11-1989 11-11-1999 19-01-1990 15-10-1998 07-05-1991
FR 2040950 A	22-01-1971	FR 2079699 A BE 749763 A CH 515951 A DE 2021383 A ES 379197 A GB 1258851 A IL 34413 A JP 52009637 B JP 52010830 B LU 60819 A NL 7005846 A,B US 3709841 A	12-11-1971 29-10-1970 30-11-1971 12-11-1970 01-05-1973 30-12-1971 29-10-1972 17-03-1977 26-03-1977 17-11-1970 03-11-1970 09-01-1973
WO 9705191 A	13-02-1997	DE 19527435 A DE 19548425 A CA 2227835 A DE 59603494 D DK 840760 T EP 0840760 A ES 2139376 T GR 3032225 T JP 11510198 T US 6096856 A	30-01-1997 26-06-1997 13-02-1997 02-12-1999 17-04-2000 13-05-1998 01-02-2000 27-04-2000 07-09-1999 01-08-2000
US 3715323 A	06-02-1973	NONE	
EP 768330 A	16-04-1997	DE 19538025 A	17-04-1997
DE 19813613 A	30-09-1999	BR 9909136 A WO 9948932 A EP 1076674 A	05-12-2000 30-09-1999 21-02-2001
DE 19526855 A	23-01-1997	CN 1191551 A WO 9704018 A EP 0840758 A JP 11509569 T US 5998533 A	26-08-1998 06-02-1997 13-05-1998 24-08-1999 07-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12427

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/48 C08G75/23 C08J5/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 341 473 A (AKZO N.V.) 15. November 1989 (1989-11-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-25 ---	1-14
Y	FR 2 040 950 A (SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC) 22. Januar 1971 (1971-01-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 32 -Seite 3, Zeile 7; Ansprüche 1-7 ---	1-14
Y	WO 97 05191 A (HOECHST AG) 13. Februar 1997 (1997-02-13) Seite 4 Seite 5, Absatz 4; Ansprüche 9-17 --- -/--	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. März 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12427

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 715 323 A (J. V. CRIVELLO) 6. Februar 1973 (1973-02-06) Spalte 3, Zeile 16 - Zeile 23; Ansprüche 1-9 ---	1
A	EP 0 768 330 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 16. April 1997 (1997-04-16) Ansprüche 1-10 ---	1
A	DE 198 13 613 A (DR. J. KERRES) 30. September 1999 (1999-09-30) Ansprüche 1-18 ---	1
A	DE 195 26 855 A (BASF AG) 23. Januar 1997 (1997-01-23) Ansprüche 1-10 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12427

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 341473 A	15-11-1989	DE 3814759 A	09-11-1989
		DE 3814760 A	09-11-1989
		AT 185363 T	15-10-1999
		AU 612482 B	11-07-1991
		AU 3384689 A	02-11-1989
		DE 58909860 D	11-11-1999
		JP 2016126 A	19-01-1990
		JP 2809685 B	15-10-1998
		US 5013765 A	07-05-1991
FR 2040950 A	22-01-1971	FR 2079699 A	12-11-1971
		BE 749763 A	29-10-1970
		CH 515951 A	30-11-1971
		DE 2021383 A	12-11-1970
		ES 379197 A	01-05-1973
		GB 1258851 A	30-12-1971
		IL 34413 A	29-10-1972
		JP 52009637 B	17-03-1977
		JP 52010830 B	26-03-1977
		LU 60819 A	17-11-1970
		NL 7005846 A, B	03-11-1970
		US 3709841 A	09-01-1973
WO 9705191 A	13-02-1997	DE 19527435 A	30-01-1997
		DE 19548425 A	26-06-1997
		CA 2227835 A	13-02-1997
		DE 59603494 D	02-12-1999
		DK 840760 T	17-04-2000
		EP 0840760 A	13-05-1998
		ES 2139376 T	01-02-2000
		GR 3032225 T	27-04-2000
		JP 11510198 T	07-09-1999
		US 6096856 A	01-08-2000
US 3715323 A	06-02-1973	KEINE	
EP 768330 A	16-04-1997	DE 19538025 A	17-04-1997
DE 19813613 A	30-09-1999	BR 9909136 A	05-12-2000
		WO 9948932 A	30-09-1999
		EP 1076674 A	21-02-2001
DE 19526855 A	23-01-1997	CN 1191551 A	26-08-1998
		WO 9704018 A	06-02-1997
		EP 0840758 A	13-05-1998
		JP 11509569 T	24-08-1999
		US 5998533 A	07-12-1999